

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003 年 10 月 9 日 (09.10.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/083211 A1

- (51) 国際特許分類: D21H 17/37, 17/68, 11/18, 21/22 [JP/JP]; 〒114-0002 東京都 北区 王子 5 丁目 2 1 番 1 号 日本製紙株式会社技術研究所内 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/03720
- (22) 国際出願日: 2003 年 3 月 26 日 (26.03.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2002-93053 2002 年 3 月 28 日 (28.03.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本製紙株式会社 (NIPPON PAPER INDUSTRIES, CO., LTD.) [JP/JP]; 〒114-0002 東京都 北区 王子 1 丁目 4 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中野 朋之 (NAKANO, Tomoyuki) [JP/JP]; 〒114-0002 東京都 北区 王子 5 丁目 2 1 番 1 号 日本製紙株式会社技術研究所内 Tokyo (JP). 南里 泰徳 (NANRI, Yasunori) [JP/JP]; 〒114-0002 東京都 北区 王子 5 丁目 2 1 番 1 号 日本製紙株式会社技術研究所内 Tokyo (JP). 大橋 玲二 (OHASHI, Reiji) [JP/JP]; 〒114-0002 東京都 北区 王子 5 丁目 2 1 番 1 号 日本製紙株式会社技術研究所内 Tokyo (JP). 中村 充利 (NAKAMURA, Mitsutoshi)
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: BULKY PAPER

(54) 発明の名称: 嵩高紙

(57) Abstract: A bulky paper which contains a polyacrylamide having a charge amount as measured at pH 2 of 2.0 meq/g or smaller and a charge amount as measured at pH 12 of 2.0 meq/g or smaller. It may optionally further contain amorphous silica or an amorphous silicate each having a bulk specific gravity of 0.3 g/mL or smaller as a filler and contain a bulking agent comprising a fatty acid polyamide compound or an ester of a polyhydric alcohol with a fatty acid. It may further contain a mercerized pulp or crosslinked pulp. The bulky paper containing the polyacrylamide has a relative bond area up to 1.2 times the relative bond area of a bulky paper containing no polyacrylamide. The bulky paper has improved paper strengths, e.g., tensile strength, without increasing the paper density, and is satisfactory in optical properties such as opaqueness and whiteness.

(57) 要約: pH2における電荷量が2.0m当量/g以下で、且つpH12における電荷量が2.0m当量/g以下であるポリアクリルアミドを配合し、追加的に填料として嵩比重0.3g/ml以下の無定形シリカ又は無定形シリケート、嵩高剤として脂肪酸ポリアミド化合物からなる嵩高剤又は多価アルコールと脂肪酸のエステル化合物、さらにはマーセル化パルプ又は架橋パルプを配合した嵩高紙であって、ポリアクリルアミドを配合した嵩高紙の相対結合面積が、ポリアクリルアミドを配合しない嵩高紙の相対結合面積に対し1.2倍以下となり、且つ、紙の密度を増加させることなく、引張り強度等の紙力を向上し、不透明度や白色度等の光学特性が良好な嵩高紙を提供する。

## 明細書

## 嵩高紙

技術分野

本発明は、特定のポリアクリルアミドを配合した嵩高紙に関する。

また、本発明は、紙の密度を増加させることなく引張り強度や層間強度等の紙力を向上させ、不透明度や白色度等の光学特性が良好な嵩高紙に関する。

背景技術

近年、環境保護意識の高まりと紙の製造コスト削減の点からパルプ使用量の削減が進行し、書籍用紙や新聞用紙等の洋紙分野において紙の嵩高化が進んでいる。

紙の嵩高化の手段としては、紙抄造時のプレス工程でプレス圧を低くすることや紙の表面に平滑性を付与するために行われるカレンダー処理を行わない又は低線圧で行う方法が挙げられる。しかし、平滑性が低下し印刷適性が劣るという問題がある。また、填料として嵩比重 $0.3\text{ g/m}^3$ 以下の無定形シリカ又は無定形シリケートを用いる方法（特開平10-226982号公報）、紙の密度を低下させる薬品である嵩高剤として特定のアルコール及び／又はそのポリオキシアルキレン付加物を利用する方法（WO98/03730号公報）、同じく嵩高剤として多価アルコールと脂肪酸のエステル化合物を用いる方法（特開2000-34691号公報）、架橋パルプを用いる方法（特開平4-185792号公報）、マーセル化パルプを用いる方法（特開平7-189168号公報）、合成繊維と混抄する方法（特開平3-269199号公報）、パルプ繊維間に無機物を充填する方法（特開平3-128895号公報）、空隙をもたらす発泡性粒子を利用する方法（特開平5-230798号公報）等がある。しかし、上記手法で製造した嵩高紙は引張り強度、層間強度等の紙力を低下させる等品質上問題を生じる可能性が大きい。

紙力を向上させる手段として、各種紙力増強剤の利用が考えられる。代表的な紙力増強剤として、現在、ポリアクリルアミドや澱粉が用いられることが多い。しかし、嵩高紙に一般的な紙力増強剤を用いた場合、紙力は向上するものの、密度に悪影響を与えるものや

不透明度、白色度を悪化させるものがあり、その最適な選択が必要となっている。

そこで、本発明は、紙力が向上し、光学特性の良好な嵩高紙を提供することを課題とするものである。

### 発明の開示

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、嵩高紙に各種紙力増強剤を配合した影響を明らかにすることができた。まず、嵩高紙にカチオン化澱粉や両性化澱粉に代表される澱粉系紙力増強剤を用いた場合、密度を大きくし、さらに光学特性特に不透明度を悪化させる場合が多いことが判明した。その原因と予想される紙の繊維間結合面積の指標となる相対結合面積を測定すると、澱粉を配合した紙の相対結合面積は、配合しない場合に比べてその値が大幅に増加していた。一方、各種手法で製造した嵩高紙と通常密度の紙、例えば嵩高剤を用いて製造した嵩高紙と嵩高剤を用いない紙とで相対結合面積を比較すると、嵩高剤を配合した嵩高紙は、配合しない場合に比べてその値が大幅に減少することがわかった。つまり、澱粉と嵩高剤の相対結合面積に与える影響は正反対であり、これらを併用して使用した場合、密度や不透明度に悪影響を与える可能性が大きいものと推測される。

一方、ポリアクリルアミド系紙力増強剤は密度を大きくして嵩高性を阻害するものと、密度に影響せず嵩高性を維持しつつ紙力を向上し、光学特性を悪化させないものがあることがわかった。

紙力増強剤として用いられるポリアクリルアミドは、直鎖型又は分岐架橋型といった分子形状による違いやカルボキシル基に代表されるアニオン性基の種類と量、4級及び／又は3級アンモニウムカチオン基に代表されるカチオン性基の種類と量、カチオン性基やアニオン性基の分子上のランダム又はブロック、グラフトといった分布状態等で異なった紙力向上性能や凝集性、歩留まり度、濾水性等の効果を発揮する。

本研究者らは、嵩高紙の密度に影響せず紙力を向上し、良好な光学特性を示すポリアクリルアミドとは、アニオン性基量やカチオン性基量がともに小さい値を示すことを見い出した。アニオン性基量とカチオン性基量の小さいポリアクリルアミドは相対的にパルプと

の水素結合で強度を発現するアミド基量が大きくなり、結合強度が増すため、効率良く紙力を向上し、密度に影響せずに光学特性を良化するものと推定される。また、澱粉とは異なり、ポリアクリルアミドの相対結合面積に与える影響は小さいが、密度に影響せずに嵩高性を維持しつつ紙力を向上し、光学特性を悪化させないポリアクリルアミドとは、それを配合した嵩高紙の相対結合面積が配合しない嵩高紙の相対結合面積に対し、少なくとも1.2倍以下になるポリアクリルアミドであることがわかった。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下に本発明を詳細に説明する。

本発明で用いられるポリアクリルアミドは、カルボキシル基に代表されるアニオン性基と、4級及び／又は3級アンモニウムカチオン基に代表されるカチオン性基を同一分子中に有し、pH2における電荷量が2.0m当量／g以下で、且つpH12における電荷量が2.0m当量／g以下を示すポリアクリルアミドである。各pHにおける電荷量は、そのpHにおいて活性なカチオン性基量とアニオン性基量の差を示しており、pH2においては、カチオン性基の活性が優位なため正の電位を示し、pH12ではアニオン性基が優位なため負の電位を示す。

本発明で使用するポリアクリルアミドは、少なくともアクリルアミドモノマー類、カチオン性モノマー又はアニオン性モノマーを共重合して製造される。

本発明のポリアクリルアミドの原料として使用されるアクリルアミドモノマー類としては、アクリルアミド又はメタアクリルアミドが最も好ましい。他にN-エチルアクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド又はダイアセトンアクリルアミド等の水溶性であるN置換低級アルキルアクリルアミド等が挙げられ、これらを1種又は2種以上併用することができる。

カチオン性モノマーとしては、例えば、N, N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N, N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、N, N-ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、N, N-ジエチルアミノプロ

ロピル（メタ）アクリルアミド、アリルアミン、ジアリルアミン等の3級アミン系モノマー又はそれらの塩酸、硫酸、酢酸等の無機酸もしくは有機酸の塩類、又は3級アミン系モノマーを塩化メチル、塩化ベンジル、ジメチル硫酸、エピクロロヒドリン等との反応で4級化した4級アンモニウム塩系のモノマー等を挙げることができる。これらのカチオン性モノマーを単独又は2種以上併用して使用できる。

アニオン性モノマーとしては、カルボキシル基を含有するモノマー、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等のモノカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸又はムコン酸等のジカルボン酸が挙げられる。これらアニオン性モノマーを単独又は2種以上併用して用いることができる。

また、ノニオン性モノマーとして、前記アニオン性モノマーのアルキルエステル（アルキル基の炭素数1～8）やアクリロニトリル、スチレン鎖、酢酸ビニル、メチルビニルエーテル等を単独又は2種以上併用して用いることができる。

さらに、架橋性モノマーとして、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート等のジ（メタ）アクリレート類やメチレンビス（メタ）アクリルアミド、エチレンビス（メタ）アクリルアミド、ヘキサメチレンビス（メタ）アクリルアミド等のビス（メタ）アクリルアミド類、アジピン酸ジビニル、セバシン酸ビニル等のジビニルエステル類、アリルメタクリレート、ジアリルアミン、ジアリルジメチルアンモニウム、ジアリルフタレート等の2官能性ビニルモノマー、1, 3, 5-トリアクリロイルヘキサヒドロ-S-トリアジン又はトリアリルイソシアヌレート等の3官能性ビニルモノマーが挙げられる。これら架橋性モノマーを単独又は2種以上併用して用いることができる。

本発明のポリアクリルアミドはpH2における電荷量が2.0m当量/g以下で、且つpH12における電荷量が2.0m当量/g以下を示すことが好ましく、さらにはpH2における電荷量が1.5m当量/g以下、pH12における電荷量が1.8m当量/g以下であることが望ましい。また、ポリアクリルアミドを配合した嵩高紙の相対結合面積が、これを配合しない嵩高紙の相対結合面積に対し、1.2倍以下になるものが有用である。

本発明のポリアクリルアミドの平均分子量としては、200万～400万であることが好まし

く、さらには250万～350万の範囲が特に好ましい。

本発明のポリアクリルアミドを紙中に内添させる場合には、対パルプ絶乾重量当たり0.01～3.0重量%の範囲で添加することが好ましく、さらには0.05～1.5重量%が特に好ましい。

本発明のポリアクリルアミドを配合する嵩高紙とは、紙抄造時のプレス工程でプレス圧を低くすることや紙の表面に平滑性を付与するために行われるカレンダー処理を行わないか、又は低線圧で行って製造した嵩高紙が挙げられる。

また、ケイ酸ナトリウムと硫酸を反応させて得られる無定形シリカやケイ酸ナトリウムと硫酸の反応時に他の無機化合物を反応させることによるケイ酸塩、例えば含水ケイ酸アルミニウムや含水ケイ酸アルミニウムソーダ、含水ケイ酸カルシウム又は含水ケイ酸マグネシウム等の無定形シリケートの内、嵩比重が0.3 g/ml以下のものを填料として用いた嵩高紙である。

さらには、脂肪酸ポリアミドポリアミン化合物やステアリルアルコールのエチレンオキサイド付加物、ステアリルアルコールのプロピレンオキサイド付加物、デシルアルコールのエチレンオキサイド付加物、ペンタエリスリトールステアレート又はステアリン酸モノグリセライド等多価アルコールと脂肪酸のエステル化合物等紙の密度を低下させる薬品、いわゆる嵩高剤を用いた嵩高紙である。

また、セルロースのヒドロキシル基と反応する官能基を有するジメチロールエチレン尿素やジメチロールジヒドロキシエチレン尿素、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ジヒドロキシエチレン尿素等の架橋剤を用いて製造される架橋パルプを用いた嵩高紙やパルプをアルカリ水溶液で処理して製造されるマーセル化パルプを用いた嵩高紙である。

さらに、合成繊維と混抄する方法、パルプ繊維間に無機物を充填する方法、空隙をもたらす発泡性粒子を利用する方法等で製造する嵩高紙を示す。

本発明の嵩高紙は、上質印刷用紙、中質印刷用紙又は新聞印刷用紙等の非塗工印刷用紙、アート紙、キャストコート紙又は上質コート紙等の原紙、PPC用紙、インクジェット記録用紙、レーザープリンター用紙、フォーム用紙、熱転写用紙、感熱記録用紙又は感圧記録用紙等の記録用紙等に使用することができる。

## [実施例]

以下に実施例を示し、本発明をより具体的に説明するが、これらに限定されるものではない。

なお、実施例中の%は全て重量%を示す。

## &lt;ポリアクリルアミドの電荷量の算出&gt;

表1に示すポリアクリルアミドについて、pH2及びpH12における電荷量を下記の方法にて測定した。

結果を表1に示す。

## ○pH2における電荷量

ポリアクリルアミドに脱イオン水を加えて濃度0.5g/lとし、塩酸水溶液を加えてpH2に調整した。5分間放置した後、粒子表面電荷量測定装置 [Model PCD03] (Mutek社製) にてポリビニル硫酸カリウム (PVSK) を用いて滴定した。

下記式より pH2における電荷量を求めた。

$$\text{電荷量 (m当量/g)} = V \times C / W$$

(式中のVは、PVSKの滴定量 (ml)、CはPVSKの濃度 (mol/l)、Wはサンプル量 (g) を示す)

## ・ pH12における電荷量

ポリアクリルアミドに脱イオン水を加えて濃度0.5g/lとし、水酸化ナトリウム水溶液を加えてpH12に調整した。5分間放置した後、粒子表面電荷量測定装置 [Model PCD03] (Mutek社製) にてポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド (pDADMAC) を用いて滴定した。

下記式より pH12における電荷量を求めた。

$$\text{電荷量 (m当量/g)} = V \times C / W$$

(式中のVは、pDADMACの滴定量 (ml)、CはpDADMACの濃度 (mol/l)、Wはサンプル量 (g) を示す。)

表 1

紙力増強剤	pH2における電荷量 (m当量/g)	pH12における電荷量 (m当量/g)
PAM-01	0.49	1.29
PAM-02	0.72	1.73
PAM-03	0.44	1.09
PAM-04	0.89	0.99
PAM-05	1.33	1.07
PAM-06	0.97	1.35
PAM-07	1.11	1.80
PAM-08	0.74	2.20
PAM-09	2.17	2.39
PAM-10	1.07	2.01
PAM-11	-	2.14

＜ポリアクリルアミド又は澱粉を配合した紙の相対結合面積の算出＞

ポリアクリルアミド、澱粉の相対結合面積を下記の（式1）から算出（参考：Philip Lu ner et. al, TAPPI, 44(6), 409(1961)）した。

結果を表2に示す。

$$\text{相対結合面積} = (S_0 - S_x) / S_0 \quad (\text{式1})$$

（式中の $S_0$ は未叩解パルプから調整した非結合シートの比散乱係数、 $S_x$ はサンプルの比散乱係数を示す）

○ $S_0$ の測定

未叩解LBKP（濾水度CSF660ml）に硫酸バンドをパルプ絶乾重量当り0.9%、ポリアクリルアミドをパルプ絶乾重量当り0.1%（但し、澱粉の場合はパルプ絶乾重量当り0.3%）となるように添加し、このパルプスラリーを抄紙後のシート坪量が70 g/m<sup>2</sup>になるように計り取り、丸型TAPPI抄紙機にて150メッシュワイヤー（面積200 cm<sup>2</sup>）で抄



紙した。次に、 $1.25 \text{ kg f / cm}^2$  で5分間プレス機にてプレス脱水し、 $110^\circ\text{C}$ 、60秒の条件でシリンダードライヤー乾燥して手抄き紙を作成した。また、プレス条件を $1.25 \text{ kg f / cm}^2$  で5分間、さらに $4.18 \text{ kg f / cm}^2$  で2分間とした手抄き紙、 $4.18 \text{ kg f / cm}^2$  で5分間さらに $4.18 \text{ kg f / cm}^2$  で2分間とした手抄き紙、 $20.0 \text{ kg f / cm}^2$  で5分間、さらに $20.0 \text{ kg f / cm}^2$  で2分間とした手抄き紙、といったプレス条件を変更した手抄き紙も製造した。

これらの手抄き紙を $23^\circ\text{C}$ 、湿度50%の条件で1日間調湿した後、比散乱係数と裂断長を測定した。

比散乱係数と裂断長の値をグラフにプロットして近似曲線を作成し、外挿して裂断長がゼロとなる比散乱係数の値を $S_0$ と規定した。

#### ○ $S_x$ の測定

叩解LBKP（濾水度CSF435ml）に硫酸バンドをパルプ絶乾重量当り0.9%、ポリアクリルアミドをパルプ絶乾重量当り0.1%（但し、澱粉の場合はパルプ絶乾重量当り0.3%）添加し、このパルプスラリーを抄紙後のシート坪量が $70 \text{ g / m}^2$ になるように計り取り、丸型TAPPI抄紙機にて150メッシュワイヤー（面積 $200 \text{ cm}^2$ ）で抄紙した。

次に、 $4.18 \text{ kg f / cm}^2$  で5分間、さらに $4.18 \text{ kg f / cm}^2$  で2分間プレス機にてプレス脱水し、 $110^\circ\text{C}$ 、60秒の条件で、シリンダードライヤーで乾燥して手抄き紙を作成した。

得られた手抄き紙を $23^\circ\text{C}$ 、湿度50%の条件で1日間調湿した後、比散乱係数を測定し、これを $S_x$ とした。

表 2

紙力増強剤	相対結合面積	対Blank比の相対結合面積
PAM-01	0.189	1.07
PAM-02	0.191	1.09
PAM-03	0.183	1.04
PAM-04	0.185	1.05
PAM-05	0.183	1.04
PAM-06	0.190	1.08
PAM-07	0.198	1.13
PAM-08	0.221	1.26
PAM-09	0.219	1.24
PAM-10	0.228	1.30
PAM-11	0.231	1.31
澱粉-01	0.255	1.45
澱粉-02	0.271	1.54
なし	0.176	-

[実施例 1～7、比較例 1～4]

LBKP（濾水度CSF385ml）に硫酸バンドをパルプ絶乾重量当り0.9%、表3に示すポリアクリルアミドをパルプ絶乾重量当り0.3%、填料としてチキソレックス17（ローディア社製）を紙重量当り10重量%となるように添加した。

このパルプスラリーを抄紙後のシートの坪量が $60\text{ g/m}^2$  になるように計り取り、丸型TAPPI抄紙機にて150メッシュワイヤー（面積 $200\text{ cm}^2$ ）で抄紙した。次に、 $4.18\text{ kg f/cm}^2$  で5分間、さらに $4.18\text{ kg f/cm}^2$  で2分間プレス機にてプレス脱水し、 $50^\circ\text{C}$ で1時間緊張乾燥して手抄き紙を作成した。

[比較例 5～6]

LBKP（濾水度CSF385ml）に硫酸バンドをパルプ絶乾重量当り0.9%、表3に示す澱粉をパルプ絶乾重量当り1.0%、填料としてチキソレックス17（ローディア社製）を

紙重量当り10重量%となるように添加した。

このパルプスラリーを抄紙後のシートの坪量が $60 \text{ g/m}^2$  になるように計り取り、丸型TAPPI抄紙機にて150メッシュワイヤー（面積 $200 \text{ cm}^2$ ）で抄紙した。次に $4.18 \text{ kg f/cm}^2$  で5分間、さらに $4.18 \text{ kg f/cm}^2$  で2分間、プレス機にてプレス脱水し、 $50^\circ\text{C}$ で1時間、緊張乾燥して手抄き紙を作成した。

[比較例7]

ポリアクリルアミドを添加しない以外は、実施例1と同様にして手抄き紙を作成した。

実施例1～7及び比較例1～7の手抄き紙を $23^\circ\text{C}$ 、湿度50%の条件で1日間調湿した後、密度、裂断長、白色度及び不透明度を以下の方法で測定した。

結果を表3に示す。

○密度：JIS P8118に準拠した。

○裂断長：JIS P8113に準拠した。

○ハンター白色度：JIS P8123に準拠した。

○ハンター不透明度：JIS P8138に準拠した。

表 3

	紙力増強剤	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	裂断長 (km)	ハンター 白色度(%)	ハンター 不透明度 (%)
実施例 1	PAM-01	0.522	3.32	84.6	85.4
実施例 2	PAM-02	0.522	3.31	84.5	85.5
実施例 3	PAM-03	0.520	3.32	84.4	85.5
実施例 4	PAM-04	0.521	3.25	84.5	85.4
実施例 5	PAM-05	0.522	3.28	84.3	85.6
実施例 6	PAM-06	0.523	3.20	84.4	85.4
実施例 7	PAM-07	0.523	3.25	84.4	85.3
比較例 1	PAM-08	0.530	3.10	84.0	84.8
比較例 2	PAM-09	0.533	3.13	84.0	84.9
比較例 3	PAM-10	0.531	3.12	83.9	84.8
比較例 4	PAM-11	0.530	3.16	84.0	84.9
比較例 5	澱粉-01	0.529	3.19	84.1	84.3
比較例 6	澱粉-02	0.541	3.16	83.8	83.9
比較例 7	なし	0.522	2.90	84.8	84.6

[実施例 8～14、比較例 8～11]

L B K P (濾水度 C S F 435 m l) に硫酸バンドをパルプ絶乾重量当り 0.9%、サイズ剤としてアルキルケテンダイマーをパルプ絶乾重量当り 0.2%、表 4 に示すポリアクリルアミドをパルプ絶乾重量当り 0.1%、填料として炭酸カルシウムを紙重量当り 30 重量%、嵩高剤として KB-110 (花王 (株) 製) をパルプ絶乾重量当り 0.6% となるように添加した。

このパルプスラリーを抄紙後のシートの坪量が  $80 \text{ g/m}^2$  になるように計り取り、丸型 T A P P I 抄紙機にて 150 メッシュワイヤー (面積  $200 \text{ cm}^2$ ) で抄紙した。次に、 $4.18 \text{ kg f/cm}^2$  で 5 分間、さらに  $4.18 \text{ kg f/cm}^2$  で 2 分間、プレス機にてプレス脱水し、 $110^\circ\text{C}$ 、60 秒の条件でシリンダードライヤーで乾燥して手抄き紙を作成した。

[比較例 12～13]

LBKP (濾水度CSF435ml) に硫酸バンドをパルプ絶乾重量当り0.9%、サイズ剤としてアルキルケテンダイマーをパルプ絶乾重量当り0.2%、表4に示す澱粉をパルプ絶乾重量当り0.3%、填料として炭酸カルシウムを紙重量当り30重量%、嵩高剤としてKB-110 (花王 (株) 製) をパルプ絶乾重量当り0.6%となるように添加した。

このパルプスラリーを抄紙後のシートの坪量が $80 \text{ g/m}^2$  になるように計り取り、丸型TAPPI抄紙機にて150メッシュワイヤー (面積 $200 \text{ cm}^2$ ) で抄紙した。次に、 $4.18 \text{ kg f/cm}^2$  で5分間、さらに $4.18 \text{ kg f/cm}^2$  で2分間プレス機にてプレス脱水し、 $10^\circ\text{C}$ 、60秒の条件でシリンドラードライヤーで乾燥して手抄き紙を作成した。

[比較例14]

ポリアクリルアミドを添加しない以外は、実施例1と同様にして手抄き紙を作成した。

実施例8～14及び比較例8～14の手抄き紙を $23^\circ\text{C}$ 、湿度50%の条件で1日間調湿した後、密度、裂断長、白色度、不透明度を前述の方法で測定した。

結果を表4に示す。

表 4

	紙力増強剤	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	裂断長 (km)	ハンター 白色度 (%)	ハンター 不透明度 (%)
実施例 8	PAM-01	0.552	1.20	94.3	96.0
実施例 9	PAM-02	0.553	1.19	89.6	95.8
実施例 10	PAM-03	0.548	1.21	88.9	96.3
実施例 11	PAM-04	0.554	1.18	89.5	96.0
実施例 12	PAM-05	0.552	1.17	89.6	95.9
実施例 13	PAM-06	0.553	1.07	95.0	95.8
実施例 14	PAM-07	0.554	1.07	94.9	95.9
比較例 8	PAM-08	0.575	1.24	95.1	94.2
比較例 9	PAM-09	0.565	1.25	95.0	94.9
比較例 10	PAM-10	0.570	1.20	95.1	95.0
比較例 11	PAM-11	0.571	1.18	95.2	95.1
比較例 12	澱粉-01	0.568	1.19	89.8	93.8
比較例 13	澱粉-02	0.572	1.18	90.2	93.4
比較例 14	なし	0.551	1.02	95.1	95.2

[実施例 15～21、比較例 15～18]

LBKP (濾水度CSF385ml) に硫酸バンドをパルプ絶乾重量当り0.9%、表5に示すポリアクリルアミドをパルプ絶乾重量当り0.3%、嵩高剤としてKB-08W (花王(株)製) をパルプ絶乾重量当り1.0%となるように添加した。

このパルプスラリーを抄紙後のシートの坪量が60 g/m<sup>2</sup> になるように計り取り、丸型TAPPI抄紙機にて150メッシュワイヤー (面積200 cm<sup>2</sup>) で抄紙した。次に、4.18 kgf/cm<sup>2</sup> で5分間、さらに4.18 kgf/cm<sup>2</sup> で2分間プレス機にてプレス脱水し、110°C、60秒の条件でシリンダドライヤーで乾燥して手抄き紙を作成した。

[比較例 19～20]

LBKP (濾水度CSF385ml) に硫酸バンドをパルプ絶乾重量当り0.9%、表5に示

す澱粉をパルプ絶乾重量当り1.0%、嵩高剤としてKB-08W（花王（株）製）をパルプ絶乾重量当り1.0%となるように添加した。

このパルプスラリーを抄紙後のシートの坪量が $60\text{ g/m}^2$  になるように計り取り、丸型TAPPI抄紙機にて150メッシュワイヤー（面積 $200\text{ cm}^2$ ）で抄紙した。次に、 $4.18\text{ kg f/cm}^2$  で5分間、さらに $4.18\text{ kg f/cm}^2$  で2分間プレス機にてプレス脱水し、 $110^\circ\text{C}$ 、60秒の条件でシリンダドライヤーで乾燥して手抄き紙を作成した。

〔比較例21〕

ポリアクリルアミドを添加しない以外は、実施例15と同様にして手抄き紙を作成した。

実施例15～21及び比較例15～21の手抄き紙を $23^\circ\text{C}$ 、湿度50%の条件で、1日間調湿した後、密度、裂断長、白色度及び不透明度を前述の方法で測定した。

結果を表5に示す。

表 5

	紙力増強剤	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	裂断長 (km)	ハンター 白色度 (%)	ハンター 不透明度 (%)
実施例 1 5	PAM-01	0.509	3.01	85.9	85.7
実施例 1 6	PAM-02	0.510	2.98	85.8	85.5
実施例 1 7	PAM-03	0.507	3.02	85.8	85.7
実施例 1 8	PAM-04	0.510	3.00	85.7	85.6
実施例 1 9	PAM-05	0.510	2.99	85.7	85.5
実施例 2 0	PAM-06	0.521	2.86	85.2	85.3
実施例 2 1	PAM-07	0.518	2.87	85.4	85.4
比較例 1 5	PAM-08	0.530	2.68	84.7	84.8
比較例 1 6	PAM-09	0.538	2.70	85.0	84.9
比較例 1 7	PAM-10	0.531	2.71	84.8	83.8
比較例 1 8	PAM-11	0.545	2.62	84.9	84.9
比較例 1 9	澱粉-01	0.547	2.66	84.9	83.4
比較例 2 0	澱粉-02	0.547	2.65	83.0	83.0
比較例 2 1	なし	0.509	1.62	86.4	85.7

[実施例 2 2～2 8、比較例 2 2～2 5]

針葉樹パルプを濃度15%の水酸化ナトリウム水溶液に20℃、30分浸漬した後、硫酸水溶液を加えて中和した。ここにジメチロールジヒドロキシエチレン尿素を加えて70℃、2時間攪拌して反応を行った。得られた架橋パルプ（濾水度CSF420ml）10重量部とLBKP（濾水度CSF435 ml）90重量部からなる混合パルプに、硫酸バンドをパルプ絶乾重量当り0.9%、表6に示すポリアクリルアミドをパルプ絶乾重量当り0.3%となるように添加した。

このパルプスラリーを抄紙後のシートの坪量が60 g/m<sup>2</sup> になるように計り取り、丸型TAPPI抄紙機にて150メッシュワイヤー（面積200 cm<sup>2</sup>）で抄紙した。次に、4.18 kg f/cm<sup>2</sup> で5分間、さらに4.18 kg f/cm<sup>2</sup> で2分間プレス機にてプレス脱水し、5



0°Cで1時間緊張乾燥して手抄き紙を作成した。

[比較例 26～27]

針葉樹パルプを濃度15%の水酸化ナトリウム水溶液に20°C、30分浸漬した後、硫酸水溶液を加えて中和した。ここにジメチロールジヒドロキシエチレン尿素を加えて70°C、2時間攪拌して反応を行った。

得られた架橋パルプ（濾水度CSF420m l）10重量部とLBKP（濾水度CSF435m l）90重量部から成る混合パルプに、硫酸バンドをパルプ絶乾重量当り0.9%、表6に示す澱粉をパルプ絶乾重量当り1.0%となるように添加した。

このパルプスラリーを抄紙後のシートの坪量が60 g/m<sup>2</sup> になるように計り取り、丸型TAPPI抄紙機にて150メッシュワイヤー（面積200 cm<sup>2</sup>）で抄紙した。次に、4.18 kg f/cm<sup>2</sup> で5分間さらに4.18 kg f/cm<sup>2</sup> で2分間プレス機にてプレス脱水し、50°Cで1時間緊張乾燥して手抄き紙を作成した。

[比較例 28]

ポリアクリルアミドを添加しない以外は、実施例22と同様にして手抄き紙を作成した。

実施例22～28及び比較例22～28の手抄き紙を23°C、湿度50%の条件で1日間調湿した後、密度、裂断長、白色度、不透明度を前述の方法で測定した結果を表6に示す。

表 6

	紙力増強剤	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	裂断長 (km)	ハンター 白色度 (%)	ハンター 不透明度 (%)
実施例 2 2	PAM-01	0.549	4.10	84.9	86.0
実施例 2 3	PAM-02	0.552	4.09	84.8	85.9
実施例 2 4	PAM-03	0.550	4.10	84.8	85.9
実施例 2 5	PAM-04	0.552	4.08	84.9	86.0
実施例 2 6	PAM-05	0.553	4.05	84.9	85.8
実施例 2 7	PAM-06	0.551	4.07	84.7	85.9
実施例 2 8	PAM-07	0.551	4.05	84.8	85.8
比較例 2 2	PAM-08	0.555	3.97	84.6	85.7
比較例 2 3	PAM-09	0.560	3.98	84.7	85.2
比較例 2 4	PAM-10	0.561	3.95	84.5	85.0
比較例 2 5	PAM-11	0.559	3.84	84.2	85.1
比較例 2 6	澱粉-01	0.570	3.85	84.4	84.7
比較例 2 7	澱粉-02	0.565	3.91	84.1	84.6
比較例 2 8	なし	0.551	3.57	84.8	84.9

#### 産業上の利用可能性

表 3～6 に示されるように、pH 2 における電荷量が 2.0m当量/g 以下で、且つ pH 12 における電荷量が 2.0m当量/g 以下を示すポリアクリルアミドを含有した実施例の紙は、これより電荷量が多いポリアクリルアミド、あるいは澱粉を含有した比較例の紙に比べて、密度が増加させることなく、裂断長は向上し、不透明度や白色度も高く、光学特性も良好であった。

また、この結果から紙力増強剤を添加していないもの (Blank) に対して相対結合面積の増加量が小さいポリアクリルアミド (PAM-01～PAM-07) は、相対結合面積の増加量が多いポリアクリルアミド (PAM-08～PAM-011) や澱粉 (澱

粉一〇一～澱粉一〇二) に比べて、本発明で目的とする効果が得られることも判明した。

## 請求の範囲

1. pH2における電荷量が2.0m当量/g以下で、且つpH12における電荷量が2.0m当量/g以下を示すポリアクリルアミドを配合したことを特徴とする嵩高紙。
2. 請求項1に記載のポリアクリルアミドと、填料として嵩比重0.3g/ml以下の無定形シリカ又は無定形シリケートを配合したことを特徴とする嵩高紙。
3. 請求項1に記載のポリアクリルアミドと、脂肪酸ポリアミド化合物からなる嵩高剤又は多価アルコールと脂肪酸のエステル化合物からなる嵩高剤を配合したことを特徴とする嵩高紙。
4. 請求項1に記載のポリアクリルアミドと、マーセル化パルプ又は架橋パルプを配合したことを特徴とする嵩高紙。
5. ポリアクリルアミドを配合した嵩高紙の相对結合面積が、ポリアクリルアミドを配合しない嵩高紙の相对結合面積に対し1.2倍以下となることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の嵩高紙。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

National application No.

PCT/JP03/03720

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> D21H17/37, D21H17/68, D21H11/18, D21H21/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> D21H11/00-27/42

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPIL D21H17/37, D21H21/22

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 5-156597 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 22 June, 1993 (22.06.93), Full text (Family: none)	1, 5 2-4
X Y	JP 5-86597 A (Arakawa Chemical Industries, Ltd.), 06 April, 1993 (06.04.93), Full text (Family: none)	1, 5 2-4
Y	JP 10-226982 A (Nippon Paper Industries Co., Ltd.), 25 August, 1998 (25.08.98), Full text (Family: none)	2



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

09 June, 2003 (09.06.03)

Date of mailing of the international search report

24 June, 2003 (24.06.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

national application No.

PCT/JP03/03720

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-24691 A (Kao Corp.), 02 February, 2000 (02.02.00), Full text (Family: none)	3
Y	JP 7-189168 A (New Oji Paper Co., Ltd.), 25 July, 1995 (25.07.95), Full text (Family: none)	4
P,X	JP 2002-115199 A (Kao Corp.), 19 April, 2002 (19.04.02), Full text (Family: none)	1,5
A	JP 2001-248100 A (Kao Corp.), 14 September, 2001 (14.09.01), Full text (Family: none)	1-5

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. D21H17/37, D21H17/68, D21H11/18, D21H21/22

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. D21H11/00-27/42

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPIL D21H17/37, D21H21/22

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	J P 5-156597 A (三井東圧化学株式会社) 1993.06.22, 全文 (ファミリーなし)	1, 5 2-4
X Y	J P 5-86597 A (荒川化学工業株式会社) 1993.04.06, 全文 (ファミリーなし)	1, 5 2-4
Y	J P 10-226982 A (日本製紙株式会社) 1998.08.25, 全文 (ファミリーなし)	2

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09.06.03

国際調査報告の発送日

24.06.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山崎 利直



4 S

2932

電話番号 03-3581-1101 内線 3472

## C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 2 0 0 0 - 2 4 6 9 1 A (花王株式会社) 2000.02.02, 全文 (ファミリーなし)	3
Y	J P 7 - 1 8 9 1 6 8 A (新王子製紙株式会社) 1995.07.25, 全文 (ファミリーなし)	4
P X	J P 2 0 0 2 - 1 1 5 1 9 9 A (花王株式会社) 2002.04.19, 全文 (ファミリーなし)	1, 5
A	J P 2 0 0 1 - 2 4 8 1 0 0 A (花王株式会社) 2001.09.14, 全文 (ファミリーなし)	1 - 5